



<p>(51) 国際特許分類 H01M 4/58, 4/02, 10/40</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/05734</p> <p>(43) 国際公開日 1999年2月4日 (04.02.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/03339</p> <p>(22) 国際出願日 1998年7月27日 (27.07.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/199880 1997年7月25日 (25.07.97) JP 特願平9/215262 1997年8月8日 (08.08.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 東芝 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP] 〒210-8572 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 Kanagawa, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 竹内 肇 (TAKEUCHI, Hajime) [JP/JP] 〒421-0304 静岡県榛原郡吉田町神戸863-3 3F-G Shizuoka, (JP) 久保光一 (KUBO, Koichi) [JP/JP] 〒221-0021 神奈川県横浜市神奈川区子安通3-378-202 Kanagawa, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 波多野久, 外 (HATANO, Hisashi et al.) 〒105-0003 東京都港区西新橋一丁目17番16号 宮田ビル2階 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 JP, US.</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: POSITIVE ACTIVE MATERIAL AND NON-AQUEOUS SECONDARY CELL MADE BY USING THE SAME</p> <p>(54) 発明の名称 正極活物質およびそれを用いた非水二次電池</p> <p>(57) Abstract A positive active material characterized in that it contains a layer of a metal oxide containing at least Mn and Li deposited on the surface of a positive active material that has a composition $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_4$ (wherein M is at least one element selected from among those except Mn, alkali metal elements and alkaline earth metal elements, $0 \leq x \leq 0.2$, and $0 \leq y \leq 0.3$) and that, when the deposited layer is measured by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), the number of metal atoms other than Mn and Li, contained in the deposited layer, is 0.01 to 20 times as great as the number of Mn atoms. The deposited layer may be one having a normal spinel structure comprising a metal oxide containing Li.</p> <div data-bbox="974 1260 1396 1890"> </div>		

(57)要約

$Li_{1+x}Mn_{2-x-y}M_yO_4$ (但し、MはMn, アルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素以外から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.3$) なる組成を有する正極活物質表面に、少なくともMnおよびLiとを含む金属酸化物から成る被着層を備え、被着層をX線光電子分光法(XPS)により測定したときに、被着層を構成するMnおよびLi以外の金属原子数がMn原子数の0.01倍以上20倍以下であることを特徴とする正極活物質である。また、Liと複合化された金属酸化物から成り正スピネル構造を有する被着層を形成してもよい。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ			TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュー・ジーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国	RU	ロシア		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		

明 細 書

正極活物質およびそれを用いた非水二次電池

5

技術分野

本発明は正極活物質およびこれを用いた非水二次電池に係り、特に高温サイクル特性の向上、高温貯蔵による電位低下、インピーダンスの増大を防止できる正極活物質およびこれを用いた非水二次電池に関する。

10

背景技術

近年、比較的安全な負極材料および分解電圧を高めた非水電解液の開発が進み、高電圧の非水二次電池が実用化されている。特に、リチウムイオンを用いた二次電池は放電電位が高く、かつ軽量でエネルギー密度が高いという優れた特徴から、携帯電話、ノート型パソコン、カメラ一体型ビデオ等の機器電源、分散型電源、自動車の動力用電源や大型電池としてその需要が急拡大している。

このリチウムイオン二次電池は、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出可能な正極および負極と、リチウム塩を非水溶媒に溶解した非水電解液とから構成されている。

上記リチウムイオン二次電池の正極活物質としては、例えば LiCoO_2 等のリチウムコバルト複合酸化物、 LiNiO_2 等のリチウムニッケル複合酸化物、 LiMn_2O_4 等のリチウムマンガン複合酸化物などの金属酸化物が一般的に用いられる。

25

しかしながら、上記リチウムコバルト複合酸化物などの金属酸化物を用いた電池においては、理論容量は大きくなる反面、他の2つの複合酸化物を使用した電池と比較して放電電位が高くなり、非水電解液が分解しない電位範囲における放電容量は理論容量の約1/2程度に低下してしまう欠点がある。また希少資源であるコバルトを構成材料としているため、製造原価が高くなるという問題点もあった。

一方、リチウムニッケル複合酸化物を用いた電池においては、理論容量が大きく適度な放電電位が得られる反面、充放電過程で起こる結晶構造の変化に関する放電電位の変化や充放電サイクルの進行に伴う結晶構造の崩壊に起因する充放電容量の低下という問題点に対して抜本的な解決がなされておらず、電池の特性安定性および信頼性が不十分であるという問題があった。

これに対して、リチウムマンガン複合酸化物を用いた二次電池においては、他の2つの複合酸化物を用いた電池と比較して理論容量は若干劣るものの、適度に高い充放電電位を有するとともに、正極活物質からリチウムイオンが完全に出尽くし過充電状態 (λMnO_2) になった場合においても正極活物質の結晶構造は安定に維持できることが確認されている。また、この過充電状態の材料から酸素が抜けていく反応の開始温度は400℃を超える高温であり、使用温度よりはるかに高い。そのため、リチウムマンガン複合酸化物を用いた電池は、理論容量に近い容量の充放電が可能であるとともに、他の材料系を用いた電池と比較して発火による爆発などはなく安全性が極めて高いという得難い利点を有しているため、実用化に向けた開発が進められている。

しかしながら、上記リチウムマンガン複合酸化物系の正極活物質を用いた二次電池においては、他の材料系を使用した電池に比べて、40℃以上の温度で充放電を繰り返す際に見られる容量低下が顕著であること、

40℃以上の温度で保存した後の開路電圧（OCV）が低下すること、および容量が低下する等の望ましくない現象があることが指摘されている。これらの問題を解決しなければ、一般的な二次電池として商品価値はないといわれている。

- 5 本発明は上記問題点を解決するためになされたものであり、特に高温での充放電サイクルの進行に伴う容量の低下を抑え、かつ高温で保存した後の開路電圧（OCV）の低下ならびに容量の低下を抑えることのできる正極活物質およびこれを用いた非水二次電池を提供することを目的とする。

10

発明の開示

- 本発明者らは上記目的を達成するため、鋭意研鑽を行った結果、 $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}M_yO_4$ （但し、 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.3$ 、MはMn
15 n以外の金属元素であって、アルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素以外から選ばれる少なくとも1種の元素をあらわす）なる組成を有する正極活物質表面の少なくとも一部に、所定組成の金属酸化物から成る被着層を有する正極活物質を用いた非水二次電池が、高温での充放電サイクルの進行に伴う容量の低下を抑え、かつ高温で保存した後の開
20 路電圧（OCV）の低下ならびに容量の低下を抑え得るという極めて顕著な効果を有するとの知見を得るに至った。

- この際、被着層には少なくともLiおよびMnが含有されており、このLiおよびMn以外の金属原子数がMn原子数の0.01倍以上20
25 倍以下であるような組成が望ましい。本願発明において、この被着層の組成は、X線光電子分光法（XPS）によって測定される。すなわち、XPSにおいて、光電子の検出角度が45度におけるピーク強度と相対

感度係数とにより正極活物質表面に存在する元素とその濃度を知ることができ、各元素の原子数比を容易に算出することができる。

- 従来、電池特性を改善するためには、正極中の空孔分布の制御、あるいは電解液と正極活物質との接触面積の制御など膜構造の制御の他に、
- 5 電解液の電気化学的反応性や正極との相互作用を制御するための電解質の種類、濃度、溶媒種類等の組合せを検討し調整することが有効であると考えられていた。

- しかしながら、本発明者らは、電池を構成する各種部材や特性因子の中で特に正極活物質の化学的性質が重要であり、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物を含む正極活物質から成る正極とリチウム金属電極と
- 10 を、リチウム塩濃度が0.3～3.0Mであって正極活物質1g当り200～700mlの量に相当する非水電解液中に配置した電池浴を使用し、正極電位が Li / Li^+ に対して4ボルト以下である状態で上記電池浴を50℃で24時間放置した後に充電反応を行った場合に正極活物質の
- 15 単位重量当りの3V級充電容量が50mAh/g以下の範囲にあるようなスピネル型リチウムマンガン複合酸素物系の正極活物質を使用した場合に、高温サイクル特性を向上でき、高温度保管後においても電位の低下およびインピーダンスの増加が抑制できる二次電池が得られるという知見を得た。

- 20 本発明は上記知見に基づいて完成されたものである。

- すなわち、本発明に係る正極活物質は、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_4$ （但し、MはMn、アルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素以外から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.3$ ）なる組成を有する正極活物質表面に、少なくともMnおよびLiと
- 25 を含む金属酸化物から成る被着層を備え、被着層をX線光電子分光法（XPS）により測定したときに、被着層を構成するMnおよびLi以

外の金属原子数がMn原子数の0.01倍以上20倍以下であることを特徴とする。

なお、被着層を活物質表面に設ける際の熱処理により、被着層の構成原子の一部が活物質内部にマイグレートしていくことがあるため、被着層の調合組成とXPSで検出される被着層の組成とは必ずしも厳密に一致するものではない。

また、上記正極活物質において、被着層が、第III, IV, V族元素から選択される少なくとも1種の金属元素を含有することが好ましい。

さらに、本発明に係る他の正極活物質は、 $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}M_yO_4$ (但し、MはMn, アルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素以外から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.3$) なる組成を有する正極活物質の表面の少なくとも一部に、Liと複合化された金属酸化物から成り正スピネル構造を有する被着層を形成したことを特徴とする。

また、上記他の正極活物質において、被着層が、第III, IV, V族元素から選択される少なくとも1種の金属元素を含有することが好ましい。

さらに、上記各正極活物質において、被着層が、AlまたはTiを含有するように構成するとよい。

また、前記正極活物質がスピネル型リチウムマンガン複合酸化物から成り、この正極活物質から成る正極とリチウム金属電極とを、リチウム塩濃度が0.3~3.0Mであって正極活物質1g当り200~700mlの量に相当する非水電解液中に配置した電池浴を使用し、正極電位が Li/Li^+ に対して4V以下である状態で上記電池浴を温度50℃で24時間放置した後に充電反応を行った場合に、正極活物質の単位重量当りの3V級充電容量が50mAh/g以下であることが望ましい。

ここで上記3V級および4V級の充放電の電位は、基本的にリチウム

金属の電位 (Li/Li^+) を基準にしている。リチウムマンガン複合酸化物を含む正極活物質は、リチウム金属を負極とした非水二次電池を構成した場合、リチウム電位に対して 3 V (2.6 ~ 3.2 V) および 4 V (3.8 ~ 4.2 V) に充放電のプラトー領域を有する。これは 3 V 級の充放電反応がスピネルの 16c サイトへのリチウムイオンの吸蔵／離脱反応に起因する一方、4 V 級の充放電反応がスピネルの 8a サイトのリチウムイオンの吸蔵／離脱反応に起因するためである。上記の 2 種類の吸蔵／離脱反応は、正極活物質が上記電位に達すると必然的に起こる正極活物質固有の特性であり、負極の構成材料の種類には関係しない。

本発明において、電池浴を温度 50 度で 24 時間放置した後に充電反応を実施した場合の正極活物質単位重量当りの 3 V 充電容量を 50 mAh/g 以下と規定した理由は下記の通りである。すなわち 3 V 級充放電容量が 50 mAh/g を超える値では還元反応が進行する活物質構成になり、このような系では高温度で保管した後における開路電圧 (OCV) の低下ならびに容量低下を抑制することが困難になる上に、高温度での充放電サイクルの進行に伴う容量の低下を抑制することが困難になるためである。

上記反応は電位差による強制的な Li イオン挿入反応ではなく、平衡状態へ向う緩かな反応である。したがって、活物質への Li イオンの挿入のし易さを示すものである。

すなわち上記 3 V 級充電容量が 50 mAh/g を超えるように、本発明の範囲を逸脱した系においては、活物質の 16c サイトに電解液側からリチウムイオンが侵入し易く、Li イオンが障害なく活物質に到達することができるようになっている。この場合、被着層が無い、不均一な被着層が存在する。一方、本発明の範囲内では、被着層は Li イオン

にとって障壁の役割をしている。本発明の場合、このように電解液と活物質とが被着層によって分離されているので、活物質表層を構成するMnイオンが電解液に溶出する反応を防ぐことができ、高温でのサイクル特性を維持することができる。さらに、活物質の16cサイトに電解液側からリチウムイオンが侵入すると、以下のような弊害を招来する。すなわち、リチウムイオンが侵入する16cサイト近傍に位置するマンガンイオンの価数が低下し、ヤーンテラー変形が起こればスピネル構造の維持が困難になる。

そして価数が小さくなったマンガンイオンは16cサイトおよび8aサイトを占有するようになり、リチウムイオンの拡散パスを閉塞してしまうため、容量の低下およびインピーダンスの向上が顕著になる。このため、高温で保管後の電池特性が著しく低下し、かつ高温でのサイクル進行に伴う容量の低下が顕著になる。

なお、本発明で50℃という温度環境下で放置し電池浴の評価を行うようにした理由は、この温度未満では反応の進行が緩慢になり過ぎ、長時間の保管・放置を必要とし、評価に多大な時間を要するためである。

さらに、本発明に係る非水二次電池は、上記正極活物質を含む正極と、負極と、リチウム塩を非水溶媒に溶解した非水電解液とから構成される。

本発明に係る正極活物質において母体となる活物質組成は、 $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}M_yO_4$ （但し、 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.3$ 、MはMn、アルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素以外から選ばれる少なくとも1種の元素をあらわす）に限定している。

ここで本発明の活物質の組成をリチウムリッチ組成に限定したのは、リチウム欠損組成で見られる、Mnイオンが8aサイトと呼ばれる本来リチウムイオンが占有すべき位置を占めることがないようにするためである。8aサイトは隣接する16cサイトと共にリチウムイオンの拡散

パスを形成するため、この位置にMnイオンが存在すると、リチウムイオンの拡散が阻害され、電池材料として適さないものになるからである。

またリチウム過剰量(x)を0.2以下の範囲に規定した理由は、この範囲を超えるリチウム過剰量ではMnの価数が増加し容量特性の低下が顕著になるためである。

Mnの一部を置換する元素Mとしては、Mn、アルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素以外から選ばれる少なくとも1種以上の金属元素が好ましい。この金属元素は16dサイト指向性が強いことが特に重要である。特に、周期律表でIIIIa, IVa, Va, VIa, VIII, IIIb, IVb, Vb, VIbおよびMn以外のVIIbから選ばれる金属、半金属元素であることが望ましい。

また置換元素Mの添加量(y)を0.3以下の範囲に規定したのは、この範囲を超えるとMnの価数が増加し容量特性の低下が顕著になるためである。

本発明においては被着層がリチウムと複合化されている金属酸化物から成ることが好ましい。この構成により、被着層による電池反応時のリチウムイオンの拡散運動の阻害を低減することができる。すなわちリチウムイオンを含まない被着層は、一般的にリチウムイオンの拡散を阻害する層として働くが、被着層に予めリチウムイオンサイトを設けておくことにより、リチウムイオンの拡散が順調に行われる。例えばリチウムイオンを活物質に挿入(インターカレート)する放電反応にあっては、電解液中のリチウムイオンが被着層のリチウムイオンと入れ替わり被着層にとどまり元々被着層にあったリチウムイオンが活物質内部に拡散していくことができる。

逆に充電反応においては、活物質内部のリチウムイオンが活物質表面のリチウムイオンと入れ替わり、元々被着層にあったリチウムイオンを

電解液側に脱離（デインターカレート）させることができる。リチウムイオンと複合化されない金属酸化物を被着層とする場合には、その層厚を薄くすることによってリチウムイオンの拡散を順調に行わせしめることは可能である。

- 5 しかしながら高温での充放電サイクルの進行に伴う容量の低下を抑え、かつ高温で保存した後の開路電圧（OCV）が低下すること、容量が低下することを抑制するためには、以下に示すように一定の厚さ以上の被着層が必要である。このため容量特性を犠牲にすることなく高温特性を確保するためにはリチウムと複合化される金属酸化物を被着材とすることが必須である。

- 10 また、本発明において、電池の容量低下を防止するために、被着層と活物質粒子との結合強度が十分に高いことが望ましい。一般に充放電サイクルによって正極活物質の結晶格子が伸縮し、格子定数が変化することが知られている。この現象は、充放電反応の過程においてMnイオンの価数が変化し、MnイオンとMnイオンとを取り囲む酸素イオンの結合強度が変化するために起こる。

- 15 このように格子定数が変化する活物質の結晶表面に、活物質との結合強度が弱い被着層を設けた場合には、充放電サイクルの進行に伴って被着層が剥離する現象が起こり易い。そして、充放電サイクルの進行に伴って急激に容量の低下が発生することがある。この現象は、充放電の電流が増加する程、すなわち、結晶格子の伸縮速度が増大するにつれて顕著になる欠点があった。

- 20 本発明では上記欠点を補うために、被着層にMnを含有させている。すなわち、Mnイオンが被着層に含有されていると、活物質と被着層との組成差が緩和されて両者間のなじみが改善され、被着層の接着強度が増加する上に、被着層が活物質表面にエピタキシャルに被着し易くなる。

- 25

このために接着強度が増加する上に、被着層内のMnイオンも酸化還元反応に関与することになる。このとき、Mnイオンの価数も活物質と同様に変わるので、被着層中のMn-O結合距離も、活物質中のMn-O結合距離に同調して変化する。したがって、被着層は剥離しにくくなる。さらに、活物質と被着層との界面において電子が大きな散乱を受けることがないため、良好な電子伝導性が維持できるという効果が発揮される。

被着層を構成するMnおよびLiとともに被着される金属原子数の比率は、正極活物質のXPSスペクトルから算出される。そして本願発明において、被着層を構成するMnおよびLi以外の金属元素量（MnおよびLi以外の金属原子数の総和）は、Mn原子数の0.01倍以上20倍以下であることが必要である。上記金属元素量（原子数）がMn原子数の0.01倍未満の場合には、本発明の効果が不十分である一方、金属原子数の倍率が20倍を超えると、活物質と被着層との剥離強度が低下してしまう。

また被着層の厚さは1～100nmの範囲であることが望ましい。なお、被着層厚みは、以下の基準で算出することができる。例えば、被着材として比重（密度）が 3.8 g/cm^3 の LiMnAlO_4 を、比表面積が $1 \text{ m}^2/\text{g}$ である活物質に対して1重量%の割合で被着させた場合、100gの活物質に対し1g、すなわち 0.26 cm^3 の被着層が存在する。この被着層が完全に活物質表面を覆うと仮定すると、被着材は 100 m^2 の面積の表面に拡がることに相当する。この場合の膜厚は26オングストロームとなる。

ここで、被着層の組成を上記のように、正極活物質のXPSスペクトルによって特定した理由は以下の通りである。すなわち、被着層は、被着材組成、被着条件によって様々な被着形態をとる。例えば母体の活物

質表面との界面エネルギーが高い系では、被着材は均一には被着せず、島状に被着される。また同一被着材を使用しても、その後に与える温度履歴によって被着形態は変化する。また被着材の組成によって最適な温度履歴の条件も異なる。このため被着形態を特定するには被着材組成と被着条件とを厳密に規定することが必要になるが、これには膨大な条件因子の規定が必要になり煩雑である。

そこで本発明では、これに代えて、XPSスペクトルによる表面組成の特徴付けを用いている。また被着層を形成する金属元素の総和の検出原子数がマンガン原子数の0.01倍より小さい場合には、未処理の活物質の表面組成と実質的に変わらず、また十分な厚さの被着層が形成されておらず、高温特性の向上は認められない。

また、リチウムと複合化された金属酸化物の被着層において、リチウムと複合化される金属として、第III, IV, V族元素を少なくとも一種含むことが、高容量維持の観点から望ましい。ここで上記第III, IV, V族元素は、電池反応の電位では容易に酸化還元反応に関与することができず、高温での充放電サイクルの進行に際して、その構造を保持し続けるので安定して容量を維持することができるためと考えられる。なお、本願発明者らの実験によれば、特にアルミニウム、チタニウムが好ましいことが判明した。

さらに、本発明において、被着層が結晶質または非晶質の状態もしくはこれらの混合状態であってもよいが、特に被着層の結晶構造が正スピネル構造であることが好ましい。さらに、被着層が、リチウムと第III, IV, V族元素の少なくとも一種とからなる複合酸化物から成ることが、より好ましい。

また、被着材が母体活物質にエピタキシャルに被着されていることが好ましい。特に母材活物質と被着材とが同一結晶構造であって、かつ、

エピタキシャルな関係である場合、上記リチウムイオンの拡散プロセスに付け加え、リチウムイオンは $8a-16c-8a-\dots$ という拡散パスを活物質内部から活物質表層まで確保することができ、円滑なリチウム拡散が可能になる。

- 5 また、リチウムイオンの拡散に対応する電子移動も活物質内部と表層とで、電子に作用するポテンシャルが大きく異なることがないので活物質相と被着層との界面での大きなポテンシャル散乱が起こらない。また電子が界面の局在準位への落ち込みを起こすことなく、円滑に伝導することができる。さらにリチウムと複合化された金属酸化物から成る被着層において、リチウムと複合化される金属として少なくとも、第III, I
10 V, V族元素を含むものは、これら金属が電池反応の電位では容易に酸化還元反応に関与することができないので、高温での充放電サイクルの進行や高温での保存に際して、その構造を保持し続ける。そのため、安定して容量を維持することができるので好ましい。
- 15 本発明に係る正極活物質表面の被着層の被着状態を評価するためには、温度 50°C で放置した後での充電容量を測定する方法が実用上適している。すなわち、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物を含む正極活物質から成る正極とリチウム金属電極とを、リチウム塩濃度が $0.3\sim 3.0\text{M}$ であって正極活物質 1g 当り $200\sim 700\text{ml}$ の量に相当する非水
20 電解液中に配置した電池浴を使用し、正極電位が Li/Li^{+} に対して 4V 以下である状態で上記電池浴を温度 50°C で 24 時間放置した後に充電反応を行った場合に、正極活物質の単位重量当りの 3V 級充電容量が 50mAh/g 以下であるような特性を実現する表面被着活物質が好ましい。
- 25 こうして、有効な被着層が均一に活物質表面に形成されている場合に、 3V 級充電容量は小さくなる。一方、還元反応に寄与する被着層を形成

13

した場合、被着層を形成しない場合、あるいは有効な被着層であっても、その被着厚さが不足したり、均一に被着されていない場合には、3 V級充電容量は大きくなる。

5 本発明に係る正極活物質は、例えば以下の手順で製造することができる。

すなわちリチウムの水酸化物、酸化物、炭酸塩、酢酸塩、または硝酸塩と電解二酸化マンガン、化学二酸化マンガン、酸水酸化マンガン、水酸化マンガン、 M_2O_3 、炭酸マンガン、酢酸マンガン、硝酸マンガン、必要によってはMnの一部を置換する金属の各種塩とを上記組成範囲になるように調合し、十分に混合する。次に、得られた混合物を大気中もしくは酸素還流下、必要によっては、種々のガス雰囲気中で500～900℃の範囲で焼成し母体活物質を得ることができる。

一方、リチウムおよびマンガンの水酸化物、酸化物、炭酸塩、酢酸塩、または硝酸塩とリチウムおよびマンガンと複合化される金属の化合物を十分に混合し、得られた混合物を大気中もしくは酸素還流下、必要によ

15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000 1001 1002 1003 1004 1005 1006 1007 1008 1009 1010 1011 1012 1013 1014 1015 1016 1017 1018 1019 1020 1021 1022 1023 1024 1025 1026 1027 1028 1029 1030 1031 1032 1033 1034 1035 1036 1037 1038 1039 1040 1041 1042 1043 1044 1045 1046 1047 1048 1049 1050 1051 1052 1053 1054 1055 1056 1057 1058 1059 1060 1061 1062 1063 1064 1065 1066 1067 1068 1069 1070 1071 1072 1073 1074 1075 1076 1077 1078 1079 1080 1081 1082 1083 1084 1085 1086 1087 1088 1089 1090 1091 1092 1093 1094 1095 1096 1097 1098 1099 1100 1101 1102 1103 1104 1105 1106 1107 1108 1109 1110 1111 1112 1113 1114 1115 1116 1117 1118 1119 1120 1121 1122 1123 1124 1125 1126 1127 1128 1129 1130 1131 1132 1133 1134 1135 1136 1137 1138 1139 1140 1141 1142 1143 1144 1145 1146 1147 1148 1149 1150 1151 1152 1153 1154 1155 1156 1157 1158 1159 1160 1161 1162 1163 1164 1165 1166 1167 1168 1169 1170 1171 1172 1173 1174 1175 1176 1177 1178 1179 1180 1181 1182 1183 1184 1185 1186 1187 1188 1189 1190 1191 1192 1193 1194 1195 1196 1197 1198 1199 1200 1201 1202 1203 1204 1205 1206 1207 1208 1209 1210 1211 1212 1213 1214 1215 1216 1217 1218 1219 1220 1221 1222 1223 1224 1225 1226 1227 1228 1229 1230 1231 1232 1233 1234 1235 1236 1237 1238 1239 1240 1241 1242 1243 1244 1245 1246 1247 1248 1249 1250 1251 1252 1253 1254 1255 1256 1257 1258 1259 1260 1261 1262 1263 1264 1265 1266 1267 1268 1269 1270 1271 1272 1273 1274 1275 1276 1277 1278 1279 1280 1281 1282 1283 1284 1285 1286 1287 1288 1289 1290 1291 1292 1293 1294 1295 1296 1297 1298 1299 1300 1301 1302 1303 1304 1305 1306 1307 1308 1309 1310 1311 1312 1313 1314 1315 1316 1317 1318 1319 1320 1321 1322 1323 1324 1325 1326 1327 1328 1329 1330 1331 1332 1333 1334 1335 1336 1337 1338 1339 1340 1341 1342 1343 1344 1345 1346 1347 1348 1349 1350 1351 1352 1353 1354 1355 1356 1357 1358 1359 1360 1361 1362 1363 1364 1365 1366 1367 1368 1369 1370 1371 1372 1373 1374 1375 1376 1377 1378 1379 1380 1381 1382 1383 1384 1385 1386 1387 1388 1389 1390 1391 1392 1393 1394 1395 1396 1397 1398 1399 1400 1401 1402 1403 1404 1405 1406 1407 1408 1409 1410 1411 1412 1413 1414 1415 1416 1417 1418 1419 1420 1421 1422 1423 1424 1425 1426 1427 1428 1429 1430 1431 1432 1433 1434 1435 1436 1437 1438 1439 1440 1441 1442 1443 1444 1445 1446 1447 1448 1449 1450 1451 1452 1453 1454 1455 1456 1457 1458 1459 1460 1461 1462 1463 1464 1465 1466 1467 1468 1469 1470 1471 1472 1473 1474 1475 1476 1477 1478 1479 1480 1481 1482 1483 1484 1485 1486 1487 1488 1489 1490 1491 1492 1493 1494 1495 1496 1497 1498 1499 1500 1501 1502 1503 1504 1505 1506 1507 1508 1509 1510 1511 1512 1513 1514 1515 1516 1517 1518 1519 1520 1521 1522 1523 1524 1525 1526 1527 1528 1529 1530 1531 1532 1533 1534 1535 1536 1537 1538 1539 1540 1541 1542 1543 1544 1545 1546 1547 1548 1549 1550 1551 1552 1553 1554 1555 1556 1557 1558 1559 1560 1561 1562 1563 1564 1565 1566 1567 1568 1569 1570 1571 1572 1573 1574 1575 1576 1577 1578 1579 1580 1581 1582 1583 1584 1585 1586 1587 1588 1589 1590 1591 1592 1593 1594 1595 1596 1597 1598 1599 1600 1601 1602 1603 1604 1605 1606 1607 1608 1609 1610 1611 1612 1613 1614 1615 1616 1617 1618 1619 1620 1621 1622 1623 1624 1625 1626 1627 1628 1629 1630 1631 1632 1633 1634 1635 1636 1637 1638 1639 1640 1641 1642 1643 1644 1645 1646 1647 1648 1649 1650 1651 1652 1653 1654 1655 1656 1657 1658 1659 1660 1661 1662 1663 1664 1665 1666 1667 1668 1669 1670 1671 1672 1673 1674 1675 1676 1677 1678 1679 1680 1681 1682 1683 1684 1685 1686 1687 1688 1689 1690 1691 1692 1693 1694 1695 1696 1697 1698 1699 1700 1701 1702 1703 1704 1705 1706 1707 1708 1709 1710 1711 1712 1713 1714 1715 1716 1717 1718 1719 1720 1721 1722 1723 1724 1725 1726 1727 1728 1729 1730 1731 1732 1733 1734 1735 1736 1737 1738 1739 1740 1741 1742 1743 1744 1745 1746 1747 1748 1749 1750 1751 1752 1753 1754 1755 1756 1757 1758 1759 1760 1761 1762 1763 1764 1765 1766 1767 1768 1769 1770 1771 1772 1773 1774 1775 1776 1777 1778 1779 1780 1781 1782 1783 1784 1785 1786 1787 1788 1789 1790 1791 1792 1793 1794 1795 1796 1797 1798 1799 1800 1801 1802 1803 1804 1805 1806 1807 1808 1809 1810 1811 1812 1813 1814 1815 1816 1817 1818 1819 1820 1821 1822 1823 1824 1825 1826 1827 1828 1829 1830 1831 1832 1833 1834 1835 1836 1837 1838 1839 1840 1841 1842 1843 1844 1845 1846 1847 1848 1849 1850 1851 1852 1853 1854 1855 1856 1857 1858 1859 1860 1861 1862 1863 1864 1865 1866 1867 1868 1869 1870 1871 1872 1873 1874 1875 1876 1877 1878 1879 1880 1881 1882 1883 1884 1885 1886 1887 1888 1889 1890 1891 1892 1893 1894 1895 1896 1897 1898 1899 1900 1901 1902 1903 1904 1905 1906 1907 1908 1909 1910 1911 1912 1913 1914 1915 1916 1917 1918 1919 1920 1921 1922 1923 1924 1925 1926 1927 1928 1929 1930 1931 1932 1933 1934 1935 1936 1937 1938 1939 1940 1941 1942 1943 1944 1945 1946 1947 1948 1949 1950 1951 1952 1953 1954 1955 1956 1957 1958 1959 1960 1961 1962 1963 1964 1965 1966 1967 1968 1969 1970 1971 1972 1973 1974 1975 1976 1977 1978 1979 1980 1981 1982 1983 1984 1985 1986 1987 1988 1989 1990 1991 1992 1993 1994 1995 1996 1997 1998 1999 2000 2001 2002 2003 2004 2005 2006 2007 2008 2009 2010 2011 2012 2013 2014 2015 2016 2017 2018 2019 2020 2021 2022 2023 2024 2025 2026 2027 2028 2029 2030 2031 2032 2033 2034 2035 2036 2037 2038 2039 2040 2041 2042 2043 2044 2045 2046 2047 2048 2049 2050 2051 2052 2053 2054 2055 2056 2057 2058 2059 2060 2061 2062 2063 2064 2065 2066 2067 2068 2069 2070 2071 2072 2073 2074 2075 2076 2077 2078 2079 2080 2081 2082 2083 2084 2085 2086 2087 2088 2089 2090 2091 2092 2093 2094 2095 2096 2097 2098 2099 2100 2101 2102 2103 2104 2105 2106 2107 2108 2109 2110 2111 2112 2113 2114 2115 2116 2117 2118 2119 2120 2121 2122 2123 2124 2125 2126 2127 2128 2129 2130 2131 2132 2133 2134 2135 2136 2137 2138 2139 2140 2141 2142 2143 2144 2145 2146 2147 2148 2149 2150 2151 2152 2153 2154 2155 2156 2157 2158 2159 2160 2161 2162 2163 2164 2165 2166 2167 2168 2169 2170 2171 2172 2173 2174 2175 2176 2177 2178 2179 2180 2181 2182 2183 2184 2185 2186 2187 2188 2189 2190 2191 2192 2193 2194 2195 2196 2197 2198 2199 2200 2201 2202 2203 2204 2205 2206 2207 2208 2209 2210 2211 2212 2213 2214 2215 2216 2217 2218 2219 2220 2221 2222 2223 2224 2225 2226 2227 2228 2229 2230 2231 2232 2233 2234 2235 2236 2237 2238 2239 2240 2241 2242 2243 2244 2245 2246 2247 2248 2249 2250 2251 2252 2253 2254 2255 2256 2257 2258 2259 2260 2261 2262 2263 2264 2265 2266 2267 2268 2269 2270 2271 2272 2273 2274 2275 2276 2277 2278 2279 2280 2281 2282 2283 2284 2285 2286 2287 2288 2289 2290 2291 2292 2293 2294 2295 2296 2297 2298 2299 2300 2301 2302 2303 2304 2305 2306 2307 2308 2309 2310 2311 2312 2313 2314 2315 2316 2317 2318 2319 2320 2321 2322 2323 2324 2325 2326 2327 2328 2329 2330 2331 2332 2333 2334 2335 2336 2337 2338 2339 2340 2341 2342 2343 2344 2345 2346 2347 2348 2349 2350 2351 2352 2353 2354 2355 2356 2357 2358 2359 2360 2361 2362 2363 2364 2365 2366 2367 2368 2369 2370 2371 2372 2373 2374 2375 2376 2377 2378 2379 2380 2381 2382 2383 2384 2385 2386 2387 2388 2389 2390 2391 2392 2393 2394 2395 2396 2397 2398 2399 2400 2401 2402 2403 2404 2405 2406 2407 2408 2409 2410 2411 2412 2413 2414 2415 2416 2417 2418 2419 2420 2421 2422 2423 2424 2425 2426 2427 2428 2429 2430 2431 2432 2433 2434 2435 2436 2437 2438 2439 2440 2441 2442 2443 2444 2445 2446 2447 2448 2449 2450 2451 2452 2453 2454 2455 2456 2457 2458 2459 2460 2461 2462 2463 2464 2465 2466 2467 2468 2469 2470 2471 2472 2473 2474 2475 2476 2477 2478 2479 2480 2481 2482 2483 2484 2485 2486 2487 2488 2489 2490 2491 2492 2493 2494 2495 2496 2497 2498 2499 2500 2501 2502 2503 2504 2505 2506 2507 2508 2509 2510 2511 2512 2513 2514 2515 2516 2517 2518 2519 2520 2521 2522 2523 2524 2525 2526 2527 2528 2529 2530 2531 2532 2533 2534 2535 2536 2537 2538 2539 2540 2541 2542 2543 2544 2545 2546 2547 2548 2549 2550 2551 2552 2553 2554 2555 2556 2557 2558 2559 2560 2561 2562 2563 2564 2565 2566 2567 2568 2569 2570 2571 2572 2573 2574 2575 2576 2577 2578 2579 2580 2581 2582 2583 2584 2585 2586 2587 2588 2589 2590 2591 2592 2593 2594 2595 2596 259

き、これを大気中もしくは酸素還流下、必要によっては種々のガス雰囲気中で焼成することによっても得ることができる。後者の方法は母体と被着材とがエピタキシャルに結合することができるので特に好適である。

さらに、後者の方法においては、以下のような利点もある。すなわち、

- 5 固相混合法によって均一な被着層を形成するためには、被着用の原料を可及的に細かくして被着することが望ましい。具体的には、被着用原料の粒径を、活物質の粒径の $1/100$ 以下に調整して被着することが好ましい。

- 10 この固相混合法によって、さらに均一な被着層を形成する場合には、以下のように処理してもよい。すなわち、被着用原料として、融点が十分に低い粉末材料を選定し、この粉末材料を活物質表面に均一にまぶした状態で加熱して溶融せしめ、しかる後に冷却して所定の被着層を形成することもできる。

- 15 しかしながら、この処理方法においては、被着用原料の原子が活物質内部に拡散する場合があります、所望の組成および厚さを有する被着層が形成されない場合もある。これに対して、液相混合法によって被着層を形成する場合には、原子レベルで均一な組成を有するとともに、原子レベルで均一な膜厚を有する被着層が活物質表面に容易に形成でき、極めて有利である。

- 20 本発明に係る非水二次電池は、上記のように調製した正極活物質および導電助剤をバインダー等とともに混合・加圧成形して保持した正極と、負極活物質を有する負極とを、セパレータおよび非水電解液を介して電池缶内に対向するように配置して構成される。

- 25 ここで上記導電助剤としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等が使用される。また、バインダーとしては、例えばポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリふっ化ビニリデン (PV

DF)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPDM)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)等を使用することができる。

また、上記正極は、例えば前記正極活物質およびバインダーを適当な溶媒中に懸濁せしめ、この懸濁物を集電帯に塗布し乾燥した後にプレス
5 圧着することにより製作される。ここで上記集電帯としては、例えば、アルミニウム箔、ステンレス鋼箔、ニッケル箔等を用いることが好ましい。

なお、上記正極用電極を作製するに際して、活物質と電解液との接触状態を制御する観点から、電極シート中の活物質に適当量および適正
10 サイズの空孔を設けておくことが好ましい。すなわち空孔が全く存在しない場合には、電解液と活物質との接触割合が小さくなり高温特性は向上する反面、電池反応そのものが起こりにくくなり、電池のレート特性が低下する。逆に、空孔率が過大になると、電解液と活物質との接触割合が大きくなり、電池反応が起こり易くなり、電池の容量特性、特にレー
15 ト特性は向上する反面、高温特性は維持できない傾向がある。

上記空孔率は上記観点から5～80%の範囲に設定されるが、10～60%の範囲がより好ましい。さらには10～50%の範囲が好ましい。上記空孔率は、集電帯表面に活物質材を塗布した後に加圧成形して電極を形成する際の成形圧力を調整することにより活物質層の分散度合いを
20 制御して調整できる。また上記空孔率は、活物質材に添加するバインダー量を適正に調整することによっても調整できる。すなわち、バインダー量が増加すると空孔率は減少し電池反応自体が起りにくくなる一方、バインダー量が減少すると空孔率が増加し、電池の高温特性が維持できない傾向が確認されている。なお、適正なバインダー量は、バインダー
25 の種類や正極活物質の粒径等によって異なり、一律に規定することは困難である。上記活物質の空孔率および空孔分布は、例えば水銀注入式空

孔分布測定装置（オートポア）等によって測定することが可能である。

一方、負極活物質としては、例えばリチウムイオンを吸蔵・放出する炭素物質やカルコゲン化合物を含む物質や軽金属から成る活物質を使用することができる。特にリチウムイオンを吸蔵・放出する炭素物質またはカルコゲン化合物を含む負極を使用することにより、二次電池のサイクル寿命などの電池特性が向上するため、特に好ましい。

ここで上記リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素物質としては、例えばコークス、炭酸繊維、熱分解気相炭素物質、黒鉛、樹脂焼成体、メソフェーズピッチ系炭素繊維（MCF）またはメソフェーズ球状カーボンの焼成体等が使用される。特に、重質油を温度2500℃以上で黒鉛化した液晶状のメソフェーズピッチ系炭素繊維、メソフェーズ球状カーボンをを用いることにより、電池の電極容量を高めることができる。

また前記炭素物質は、特に示差熱分析で700℃以上に、より好ましくは800℃以上に発熱ピークを有し、X線回折（XRD）による黒鉛構造の（101）回折ピーク（ P_{101} ）と（100）回折ピーク（ P_{100} ）との強度比 P_{101}/P_{100} が0.7～2.2の範囲内にあることが望ましい。このような回折ピークの強度比を有する炭素物質を含む負極は、リチウムイオンの急速な吸蔵・放出が可能であるため、特に急速充放電を指向する前記正極活物質を含む正極との組合せが有効である。

さらに前記リチウムイオンを吸蔵・放出するカルコゲン化合物としては、二硫化チタン（ TiS_2 ）、二硫化モリブデン（ MoS_2 ）、セレン化ニオブ（ $NbSe_2$ ）等を使用することができる。このようなカルコゲン化合物を負極に用いると、二次電池の電圧は低下するものの負極の容量が増加するため、二次電池の容量が向上する。さらに負極のリチウムイオンの拡散速度が大きくなるため、特に本発明で使用する正極活物質との組合せが有効である。

また、負極に用いる軽金属としては、アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム合金、リチウム金属、リチウム合金などが例示できる。

さらに、リチウムイオンを吸蔵・放出する活物質を含む負極は、例えば前記負極活物質および結着剤を適当な溶媒に懸濁し、この懸濁物を集電体に塗布し、乾燥した後にプレス圧着することにより製作される。上記集電体としては、例えば銅箔、ステンレス箔、ニッケル箔などから形成したものを用いる。またバインダーとしては例えばポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリふっ化ビニリデン (PVDF)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体 (EPDM)、スチレン-ブタジエンゴム (SBR)、カルボキシメチルセルロース (CMC) 等を使用することができる。

また上記セパレータは、例えば合成樹脂製不織布、ポリエチレン多孔質フィルム、ポリプロピレン多孔質フィルム等から形成される。

非水電解液としては、非水溶媒に電解質 (リチウム塩) を溶解させた溶液が使用される。

非水溶媒としては、例えばエチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC) 等の環状カーボネートやジメチルカーボネート (DMC)、メチルエチルカーボネート (MEC)、ジエチルカーボネート (DEC) 等の鎖状カーボネートやジメトキシエタン (DME)、ジエトキシエタン (DEE)、エトキシメトキシエタン等の鎖状エーテルやテトラヒドロフラン (THF)、2-メチルテトラヒドロフラン (2-MeTHF) 等の環状エーテルやクラウンエーテル、 γ -ブチロラクトン (γ -BL) 等の脂肪酸エステルやアセトニトリル (AN) 等の窒素化合物やスルホラン (SL) やジメチルスルホキシド (DMSO) 等の硫化物を例示できる。

上記非水溶媒は単独で使用しても、2種以上混合した混合溶媒として

使用してもよい。特に、EC、PC、 γ -BLから選ばれる少なくとも1種からなる物や、EC、PC、 γ -BLから選ばれる少なくとも1種とDMC、MEC、DEC、DME、DEE、THF、2-MeTHF、ANから選ばれる少なくとも1種とからなる混合溶媒を用いることが望ましい。

また、負極に前記リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素物質を含む負極活物質を用いる場合に、負極を備える二次電池のサイクル寿命を向上させる観点から、ECとPCと γ -BL、ECとPCとMEC、ECとPCとDEC、ECとPCとDEE、ECとAN、ECとMEC、PCとDMC、PCとDEC、またはECとDECとからなる混合溶媒を用いることが好ましい。

電解質としては、例えば過塩素酸リチウム (LiClO_4)、六ふっ化リン酸リチウム (LiPF_6)、ほうふっ化リチウム (LiBF_4)、六ふっ化砒素リチウム (LiAsF_6)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、ビストリフルオロメチルスルフォニルイミドリチウム [$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$] 等のリチウム塩が例示できる。特に、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を用いると導電性や安全性が向上するため望ましい。これらの電解液の非水溶媒に対する溶解量は0.1～3.0モル/lの範囲に設定することが望ましい。

上記構成に係る非水二次電池によれば、表面に所定の組成または結晶構造を有する金属酸化物から成る被着層を形成した正極活物質が配されているため、高温での充放電サイクルの進行に伴う容量の低下を抑え、かつ高温で保存した後の開路電圧 (OCV) の低下ならびに容量の低下を抑えることが可能である。

この作用機構は、被着層が存在するために、電解液との接触に起因す

るMnイオンの電解液側への溶出を防ぐことができるためと推測される。すなわち上記被着層を具備していない正極活物質からは、その表面からMnイオンが溶出し活物質表層の結晶構造が乱され順調なリチウムイオンの拡散およびそれに伴う電子の移動が阻害されて容量の低下を招く。

- 5 他方、溶出したMnイオンは電位的に低い負極表面に堆積し、負極表面でのリチウムの拡散パスを塞ぐ。

- また高温での保存後の電位変化が小さくなる理由は、表面層が高温での保存で表層のMnの還元反応の促進を抑える作用を行っているものと推測される。すなわち、被着層は容易に価数の変化しない金属元素が占
- 10 めているために、電解液側からのリチウムイオンの挿入反応速度が抑制される。このような被着層を設けることは一般的には順調なリチウムイオンの拡散を抑制する働きを示すが、本発明では母体活物質と同一の結晶構造を有する被着層を形成することにより、あるいはリチウムイオンと容易に価数の変化しない金属元素とを複合化させた酸化物から成る被
- 15 着層を形成することにより、円滑なリチウムイオンの拡散パスを確保したものである。

図面の簡単な説明

- 20 第1図は正極評価用の非水二次電池の構造を示す断面図である。
- 第2図は本発明に係る非水二次電池の構造例を示す半断面図である。

発明を実施するための最良の形態

- 25 次に本発明の実施形態について以下の実施例を参照して、より具体的に説明する。なお、本発明は下記の実施例に限定されるものではなく、

本発明の趣旨および請求の範囲に記載された要素によって規定される範囲を逸脱しない範囲において適宜変更して実施することができる。

〔正極の作製〕

実施例1～21

- 5 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 粉末と MnO_2 (電解マンガンの) 粉末とを、 $\text{Li} : \text{Mn} = 1.1 : 1.9$ の原子比率になるように調合し、均一に混合した。この混合物を酸素雰囲気中で 750°C で焼成することにより母体となる活物質 ($\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$) を作製した。

実施例22～27

- 10 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 粉末と MnO_2 (電解マンガンの) 粉末および酸化コバルト粉末とを、 $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Co} = 1 : 1.7 : 0.3$ の原子比率になるように調合し、十分に混合した。この混合物を酸素還流下で 750°C で焼成することにより母体となる活物質 ($\text{LiMn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_4$) を作製した。
- 15 次に上記の各活物質 10 g に純水 30 ml を加え懸濁液を作製した。これに硝酸リチウム、硝酸マンガンのおよび所望の金属の硝酸塩とを所定量加え十分に攪拌後、加熱し脱水を行い、酸素還流下で表 1 に示す温度で焼成し各活物質を得た。

- 但し、被着材として、加水分解し易い Ti 、 Sn を用いる場合には、
20 純水の代りにエタノールを用い、 Li 、 Mn 、 Ti 、 Sc のイソプロピルアルコキシドを用いた。それ以外は、前記手順により懸濁液を調製した。

- また、実施例 22、23 においては、被着材を構成する金属の硝酸塩を所定比になるように混合し、得られた混合体を 900°C で焼成し被着
25 材を得た。得られた各被着材を粉碎して、平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ の粒子とした。次に母体活物質と被着材とをボールミルで十分に乾式混合し、

21

それぞれ正極活物質を得た。

比較例 1

被着層を形成しない点以外は実施例 2 2 と同様に処理して比較例 1 に係る正極活物質とした。

5 比較例 2

$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 粉末と MnO_2 (電解マンガ) 粉末とを、 $\text{Li} : \text{Mn} = 1.1 : 1.9$ の原子比率になるように調合し、十分に混合した。この混合物を酸素雰囲気中で 750°C で焼成することにより母体となる活物質を作製した。次に、水酸化ナトリウム 10 g を水 90 g に溶解してアルカリ水溶液を調製し、さらに水酸化アルミニウム 10 g を溶解させた。このアルカリ水溶液に、先に合成した $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ の活物質粉末 100 g を攪拌しながら投入した。得られたスラリーを 120°C で 2 時間乾燥することにより、比較例 2 に係る正極活物質とした。

比較例 3

15 実施例 1 で得られた活物質のエタノール懸濁液に硝酸リチウムおよび硝酸アルミニウムを所定量を添加し十分に攪拌した。その後、得られた混合物の脱水乾燥を行い、 600°C で熱処理することにより、比較例 3 に係る正極活物質を調製した。

比較例 4 ~ 7

20 実施例 1 で得られた活物質に所定量の B_2O_3 (比較例 4), SiO_2 (比較例 5), $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ および B_2O_3 (比較例 6), H_3BO_3 (比較例 7) を添加し、得られた各混合物を 600°C で熱処理することにより、それぞれ比較例 4 ~ 7 に係る正極活物質を調製した。

上記の各正極活物質粉末と導電助剤であるアセチレンブラックとバインダーとしてテフロン粉末とを重量比 $80 : 17 : 3$ の割合で混合し正極合剤とした。正極合剤を集電体 (ステンレス鋼製) に貼り付けること

により、10mm角×0.5mmの正極を調製した。

[XPS測定]

XPS測定は、X線強度4kW、パスイネルギー300eV、エネルギーステップ1.00eVで行った。そして、XPSスペクトルからピーク強度と相対感度係数と検出深度とを勘案して、被着層の元素存在比率(M/Mn)を求めた。

[負極の調製]

リチウムメタル箔をステンレス鋼製の集電体に一体に貼り付けることにより、負極を作製した。

10 [参照電極の作製]

リチウムメタル箔をステンレス鋼製の集電体に一体に貼り付けることにより、参照電極を作製した。

[非水電解液の調製]

プロピレンカーボネートおよびジメトキシエタンからなる混合溶媒に、
15 電解質としての LiClO_4 を、その濃度が1mol/lになるように溶解して非水電解液の調製を行った。

[正極評価用の電池調製]

上記のようにそれぞれ調製した正極、負極、参照電極および十分に乾燥させた非水電解液などの電池部材をアルゴン雰囲気中に置き、これら
20 部材を用いて図1に示すようなビーカー型ガラスセルを備えたりチウムイオン二次電池の評価用電池を組み立てた。

評価用電池1は、第1図に示すように、ガラスセル2を電池容器として備え、このガラスセル2内には20mlの非水電解液3が収容されている。正極4と袋状のセパレータ5内に収容された負極6とは、その間に
25 セパレータ5を介在させた状態で積層され、この積層体はガラスセル2内の前記非水電解液3中に浸漬されている。2枚の押え板7は、その間

23

に前記積層物を挟み持ち固定している。袋状セパレータ5に収納された参照電極8は前記ガラスセル2内の非水電解液3中に浸漬されている。

- また、3本の電極配線9の各一端は、前記ガラスセル2の上面部を貫通して外部にそれぞれ導出される一方、各他端は前記正極4、負極6および参照電極8にそれぞれ接続されている。このようなガラスセル2に対しては、充放電試験中に大気が内部に侵入しないように密閉処理が施されている。

[電池評価]

- 上記のように調整した実施例および比較例に係るリチウムイオン二次電池の評価用電池について、1 mAの電流値で参照電極と正極間の電位差が4.3 Vに達するまで充電を行い、30分間電流を停止した。次に1 mAの電流値で参照電極と正極間の電位差が3 Vになるまで放電を行い、再び30分間電流を停止するという充放電サイクルを30回（サイクル）繰り返すサイクル試験を55℃のオープン中で行った。そして、1サイクル目および30サイクル目の放電容量を測定した。

- 一方、室温で1 mAの電流値で参照電極と正極間の電位差が4.3 Vに達するまで充電を行い30分間電流を停止し、次に1 mAの電流値で参照電極と正極間の電位差が3 Vになるまで放電を行い、その後、80℃のオープンに24時間放置した。室温に戻しOCVを測定するとともに、1 mAの電流値で参照電極と正極間の電位差が4.3 Vに達するまで充電を行い30分間電流を停止し、次に1 mAの電流値で参照電極と正極間の電位差が3 Vになるまで放電を行う試験を行った。そして、放置前後における開路電圧（OCV）の差および放置後の放電容量を測定した。

- 各測定結果を下記表1および表2に示す。

【表1】

試料 No	活物質組成	被着層組成	結晶構造	被着材 合成温度 (°C)	被着量 (%)	被着方法	XPS M/Mn	1 サイクル目 放電容量 (mAh/g)	30 サイクル目 放電容量 (mAh/g)	放電前後 OCV 差 (V)	放電後 容量 (mAh/g)	50°C 放電後 3V 容量 (mAh/g)	55°C 100 サイクル目 放電容量 (mAh/g)
実施例 1	$\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	LiAlMnO_4	正スピネル	600	2.0	液相	0.14	110	85	-0.36	80	36	71
実施例 2	$\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	LiAlMnO_4	正スピネル	550	2.0	液相	0.17	110	88	-0.34	87	30	72
実施例 3	$\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	LiAlMnO_4	正スピネル	500	2.0	液相	0.27	105	89	-0.21	87	12	81
実施例 4	$\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	LiAlMnO_4	正スピネル	450	2.0	液相	0.38	103	91	-0.17	89	10	80
実施例 5	$\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	LiAlMnO_4	正スピネル	400	2.0	液相	0.85	98	85	-0.15	87	5	78
実施例 6	$\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	LiAlMnO_4	—	300	2.0	液相	0.93	91	84	-0.15	86	5	75
実施例 7	$\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	$\text{LiAl}_4\text{MnO}_8$	スピネル	500	0.5	液相	0.20	102	86	-0.24	85	13	76
実施例 8	$\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	$\text{LiAl}_{4.5}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_8$	スピネル	500	1.0	液相	4.90	91	90	-0.18	87	5	80
実施例 9	$\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	正スピネル	400	5.0	液相	20.00	94	91	-0.15	88	4	84
実施例 10	$\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	$\text{Li}_4\text{Ti}_{4.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{12}$	正スピネル	400	5.0	液相	19.60	100	96	-0.15	95	5	85
実施例 11	$\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	$\text{Li}_4\text{Ti}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{12}$	正スピネル	450	1.0	液相	4.00	103	93	-0.17	92	5	85
実施例 12	$\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	$\text{Li}_4\text{Ti}_{4.0}\text{Mn}_{1.0}\text{O}_{12}$	正スピネル	450	1.0	液相	2.05	109	100	-0.19	98	1	85
実施例 13	$\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	$\text{Li}_4\text{Ti}_3\text{Mn}_2\text{O}_{12}$	正スピネル	450	1.0	液相	1.21	112	103	-0.18	97	1	86
実施例 14	$\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	$\text{Li}_4\text{Ti}_2\text{Mn}_3\text{O}_{12}$	正スピネル	450	1.0	液相	0.52	114	101	-0.20	93	3	83
実施例 15	$\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	$\text{Li}_4\text{TiMn}_4\text{O}_{12}$	正スピネル	450	1.0	液相	0.12	115	92	-0.31	84	32	81
実施例 16	$\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	$\text{Li}_4\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{4.5}\text{O}_{12}$	正スピネル	500	1.0	液相	0.01	115	81	-0.36	79	50	70
実施例 17	$\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	LiAlTiO_4	正スピネル	500	1.0	液相	4.51	103	91	-0.15	90	5	82
実施例 18	$\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	$\text{LiAlTi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_4$	正スピネル	500	1.0	液相	3.46	109	96	-0.16	96	5	86
実施例 19	$\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	$\text{LiAlTi}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_4$	正スピネル	500	1.0	液相	1.02	113	104	-0.18	99	1	86
実施例 20	$\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	$\text{LiAlTi}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_4$	正スピネル	500	1.0	液相	0.51	115	100	-0.17	100	3	85
実施例 21	$\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	$\text{LiAlTi}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_4$	正スピネル	500	1.0	液相	0.01	114	80	-0.37	82	49	72

【表2】

試料名	活性質組成	被覆層組成	結晶構造	被覆材 合成温度 (°C)	被覆量 (%)	被覆方法	XPS M/Mn	1サイクル目 放電容量 (mAh/g)	30サイクル目 放電容量 (mAh/g)	放置前後 OCV差 (V)	放置後 容量 (mAh/g)	50℃放置後 3V容量 (mAh/g)	55℃100サイクル目 放電容量 (mAh/g)
実施例22	$\text{LiMn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_4$	$\text{Li}_2\text{Sn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$	岩塩	900	1.0	固相混合	0.01	124	81	-0.37	84	50	61
実施例23	$\text{LiMn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_4$	$\text{Li}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$	岩塩	900	1.0	固相混合	0.10	124	83	-0.34	87	30	62
実施例24	$\text{LiMn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_4$	$\text{LiGa}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	歪スピネル	300	1.0	液相	0.40	92	78	-0.18	74	10	68
実施例25	$\text{LiMn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_4$	$\text{LiSb}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	歪スピネル	500	2.0	液相	0.07	96	78	-0.32	79	33	70
実施例26	$\text{LiMn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_4$	$\text{LiSc}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_{2.1}$	—	500	2.0	液相	0.47	95	74	-0.22	80	10	66
実施例27	$\text{LiMn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_4$	LiAlMnO_4	正スピネル	450	5.0	液相	0.75	124	84	-0.30	94	10	77
比較例 1	$\text{LiMn}_{1.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_4$	—	—	—	0.0	—	0.00	125	61	-0.51	74	52	33
比較例 2	$\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	$\text{LiAl}_{1.54}(\text{OH})_{17.2}$	—	120	9.9	液相	22.00	51	30	-0.40	10	2	25
比較例 3	$\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	LiAlO_2	—	600	0.8	液相	20.10	112	101	-0.17	102	5	40
比較例 4	$\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	P_2O_3	—	600	1	固相混合	21.00	91	54	-0.40	61	67	20
比較例 5	$\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	SiO_2	—	600	1	液相混合	20.70	20	~0	-0.15	0	10	中断
比較例 6	$\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	LiBO_2	—	600	1	固相混合	20.10	91	59	-0.40	64	64	28
比較例 7	$\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	H_3BO_3	—	600	2.0	固相混合	23.10	89	54	-0.38	54	51	20

なお、上記表1および表2において、被着層の結晶構造は、所定の組成を有する被着材のみを所定の条件で合成し、その合成物についてX線回折(XRD)法による構造解析を実施して特定した。また、表1および表2のデータのうち、「50℃放置後の3V容量」は、各電池を50℃で24時間放置後に室温に戻し、4.3Vまで充電した際の3V充電容量を示している。3V充電容量は正極電位が参照極に対して3.4Vに達するまでに必要な充電容量で定義している。

上記表1および表2に示す結果から明らかなように、被着層を構成する金属原子数がMn原子数に対して所定の範囲である被着層または正スピネル構造を有する被着層を形成した正極活物質を使用した各実施例に係る非水二次電池においては、比較例の電池と比較して、充放電サイクルが100サイクルまで進行した後においても放電容量の低下が少ない。また、高温放置前後における開路電圧(OCV)の低下および容量の低下も少なく、優れた電池特性を発揮することが確認できた。

実施例9に係る正極活物質を以下に示すように別方法によって調製した。すなわち、 $\text{LiOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末と MnO_2 (電解マンガニ)粉末とを、Li:Mnの原子比率が1.1:1.9となるように調合し、十分に混合した。この混合物を酸素雰囲気中で750℃で焼成し母体となる活物質を得た。

次に、上記活物質10gに純水30mlを加えて懸濁液を作成した。一方、硝酸リチウムとイソプロポキシトリ(N-アミノエチルアミノエチル)チタネートとを、Li/Ti原子比が4/5になるように水中で混合し、この混合液を上記懸濁液に加えてスラリーとした。このスラリーを400℃で熱処理することにより、正極活物質とした。

この正極活物質を用いて非水二次電池を作成し、その電池特性を評価したところ、実施例9の正極活物質と同等の結果が得られた。

実施例31～34および比較例11～14

下記に示すような手順に従って、図1に示すような各実施例および比較例に係る正極評価用非水二次電池（電池浴）を作成し、その特性を比較評価した。

5 [正極活物質の調製]

LiOH・H₂O粉末とMnO₂（電解Mn）粉末と置換元素（M）を含む酸化物粉末とを、表1左欄に示す組成でLi:Mn:M=1:1.7:0.3の原子比率となるように所定量ずつ調合・混合し、それぞれ原料混合体を調製し、得られた各原料混合体を、酸素還流下において温度750℃で15時間焼成することにより、それぞれLi-Mn系複合酸化物から成る正極活物質粉末（母体）を製造した。

次に上記正極活物質10gに純水30mlを加えて懸濁液をそれぞれ作製した。硝酸リチウムおよび硝酸アルミニウムあるいは5TiO₂・N₂O₅・6H₂Oを表3に示す表面処理材組成の原子比となるように調合して、上記各懸濁液に加え、十分に攪拌後、加熱脱水処理を行い、さらに酸素還流下で温度600℃で焼成することにより、母体活物質表面に被着層を一体に形成した実施例31～34に係る正極活物質をそれぞれ調製した。

一方、前記実施例31～34において調製した各母体活物質に表面処理を実施せず被着層を形成しないままの正極活物質をそれぞれ比較例11～14に係る正極活物質として用意した。

[正極電極の作製]

上記の各正極活物質粉末と導電助剤であるアセチレンブラックとバインダーとしてのテフロン粉末とを重量比80:17:3の割合で混合してそれぞれ正極合剤とした。次に各正極合剤を集電体（ステンレス製鋼）に貼り付けることにより、10mm角×0.5mmの正極をそれぞれ調製し

た。

[負極の作製]

リチウムメタル箔をステンレス鋼製の集電帯に一体に貼り付けることにより、それぞれ負極を作成した。

5 [参照電極の作製]

リチウムメタル箔をステンレス鋼製の集電体に一体に貼り付けることにより、10mm角の参照電極を作成した。

[非水電解液の調製]

表3に示すような電解質としてのリチウム塩を各種混合溶媒中に、その濃度が0.3～3.0Mになるように所定量溶解して各電池用の非水電解液の調製を行った。

[正極評価用電池（電池浴）の調製]

上記のようにそれぞれ調製した正極、負極、参照電極および十分に乾燥させた非水電解液などの電池部材をアルゴン雰囲気中に置き、これらの電池部材を用いて図1に示すようなビーカー型ガラスセルを備えた各実施例および比較例に係る非水二次電池の評価用電池をそれぞれ組み立てた。

[電池評価]

上記のように調製した各実施例および比較例に係る非水二次電池の評価用電池について、正極と参照電極との間の電位を測定し、放置前の開路電圧（OCV）として記録した。次に各評価用電池を50℃の高温槽中に24時間放置後、室温まで戻した状態で正極と参照電極との間の電位を測定し、高温放置後の開路電圧として記録した。

次に、1mAの電流値で、参照電極と正極との間の電圧が4.3Vに達するまで充電を行った。この充電試験において、3.4V未満の容量を3V級充放電容量として測定した。各測定結果を下記表3に示す。

【表3】

試料No	正極活性物質母体組成	表面処理材 (被着層)	被着量 (%)	活物質 重量 (g)	電解液				開路電圧 (V)		50℃放置後の 3 V充電容量 (mAh/g)
					塩	溶媒	濃度 (M)	注液量 (ml)	放置前	放置後	
実施例31	$\text{LiCo}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$	LiMnAlO_4	1	0.05	LiPF_6	EC/EMC	1.0	10	3.23	3.07	36
実施例32	$\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4$	LiMnAlO_4	1	0.04	LiPF_6	EC/EMC	3.0	28	3.23	3.06	45
実施例33	$\text{LiAl}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$	LiMnAlO_4	2	0.03	LiBF_4	EC/DMC	0.3	21	3.22	3.06	41
実施例34	$\text{LiCr}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$	LiMnTiO_4	2	0.03	LiClO_4	PC/EC	2.0	21	3.22	3.06	45
比較例11	$\text{LiCo}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$	—	—	0.05	LiPF_6	EC/EMC	1	10	3.23	2.94	52
比較例12	$\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4$	—	—	0.04	LiPF_6	EC/EMC	3	28	3.23	2.94	106
比較例13	$\text{LiAl}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$	—	—	0.04	LiPF_6	EC/EMC	3	28	3.23	2.94	61
比較例14	$\text{LiCr}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$	—	—	0.04	LiPF_6	EC/EMC	3	28	3.23	2.94	72

上記表3に示す結果から明らかなように、母体活物質表面にリチウムと複合化した金属酸化物から成る被着層を形成した正極活物質を用いた各実施例に係る電池浴においては、50℃で24時間放置後における3V充電容量が50mAh/g以下に抑制できることが判明した。

- 5 一方、上記被着層を形成しない正極活物質を用いた各比較例に係る電池浴においては、母体活物質の組成に関係なく高温放置後における开路電圧(OCV)の低下が大きくなるとともに、3V充電容量の増大が顕著になることが確認された。

実施例35～38および比較例15～18

- 10 次に下記に示すような手順に従って、図2に示すような各実施例および比較例に係る非水二次電池を作製し、その特性を比較評価した。

[正極の作製]

- 前記実施例31～34および比較例11～14において調製した各正極活物質88重量部に対して、導電補助剤としてのアセチレンブラック
15 を3重量部と、グラファイトを4重量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン5重量部とを混合し、得られた混合体を溶剤としてのN-メチル-2-ピロリドンと湿式混合してペーストをそれぞれ調製した。

- 次に各ペーストを集電帯体となる厚さ0.02mmのアルミニウム箔の両面に均一に塗布し、乾燥後にローラープレス機で加圧成形し帯状の正
20 極12を作成した。なお、上記ローラープレス機による加圧成形時の成形圧力を変えることにより、アルミニウム箔上に成形された活物質層の空孔率を表4に示すように調整した。

[負極の作製]

- 一方、2800℃で熱処理を施したメソカーボンマイクロビーズ(B
25 ET比表面積： $0.8\text{ m}^2/\text{g}$ 、 d_{002} ：3.37オングストローム)
88重量部に対して、アセチレンブラックを2重量部と結着剤としての

31

ポリフッ化ビニリデン（PVDF）を10重量部とを加え、得られた混合体を溶剤としてのN-メチル-2-ピロリドンと湿式混合してペーストを調製した、次に、このペーストを集電体となる厚さ0.01mmの銅箔の両面に均一に塗布し、乾燥後にローラープレス機を使用して加圧成形し帯状の負極11を調製した。

[電池の組立]

上記のように調製した負極11と各正極12とを使用して図2に示す構造を有する各実施例および比較例に係る非水二次電池10をそれぞれ作製した。

- すなわち、各非水二次電池10において、ステンレスからなる有底円筒状の電池容器14は底部に絶縁体18が配置されている。電極群15は、前記電池容器14に収納されている。前記電極群15は、正極12、セパレータ13および負極11をこの順序で積層した帯状物を前記負極11が外側に位置するように渦巻き状に巻回した構造に形成されている。
- 前記セパレータ13は例えば不織布、ポリプロピレン多孔質フィルムから形成される。前記電池容器14内には、電解液が収容されている。中央部が開口された絶縁封口板19は、前記電池容器14の上部開口部に配置され、かつ上部開口部付近を内部にかしめ加工することにより前記絶縁封口板19は電池容器14に液密に固定されている。正極端子20は、前記絶縁封口板19の中央に嵌め合されている。正極リード17の一端は、前記正極12に、他端は前記正極端子20にそれぞれ接続されている。前記負極11は、図示しない負極リードを介して負極端子である電池容器14に接続されている。

[電池の評価]

- 上記のように調製した各実施例および比較例に係るリチウムイオン二次電池について、下記に示すような2通りの評価試験を実施した。

32

(1) 55℃サイクル特性評価試験

各二次電池について1Cの電流値で正負極間の電位差が4.3Vに達するまで充電を行い、引き続き4時間定電圧充電を行った後に、30分間電流を停止した。次に1Cの電流値で正負極間の電位差が3Vになるまで放電を行い、30分間電流を停止した。この充放電サイクルを30回(サイクル)繰り返すサイクル試験を55℃のオープン中で実施した。そして初期容量に対する30サイクル後における電池容量の割合を測定し、55℃サイクル維持率として表4に示す。

(2) 80℃保存特性評価試験

10 各二次電池について室温(25℃)で1Cの電流値で正負極間の電位差が4.3Vに達するまで充電を行い、引き続き4時間定電圧充電を行った後に30分間電流を停止した。次に1Cの電流値で正負極間の電位差が3Vに達するまで放電を行い、80℃のオープン中に24時間放置した。次に二次電池を室温に戻して1Cの電流値で正負極間の電位差が

15 4.3Vに達するまで充電を行い、引き続き4時間定電圧充電を行い、この後、負極との電位差が3.0Vに達するまで、1Cの電流値で放電を行った。そして高温度下での保存前の放電容量に対する保存後における放電容量の比を80℃放置前後の充電容量比として測定し、下記表4に示す結果を得た。

20

25

【表 4】

試 料No	正極活性物質母体組成	表面処理材 (被着層)	被着量 (%)	空孔率 (%)	電 解 液			55℃サイクル 維持率 (%)	80℃放置前後 の放電容量比 (%)
					塩	溶 媒	濃 度 (M)		
実施例35	$\text{LiCo}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$	LiMnAlO_4	1	16	LiPF_6	EC/EMC	1.0	68.3	75.1
実施例36	$\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4$	LiMnAlO_4	1	20	LiPF_6	EC/EMC	3.0	77.3	72.7
実施例37	$\text{LiAl}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$	LiMnAlO_4	2	15	LiBF_4	EC/DMC	0.3	75.3	72.3
実施例38	$\text{LiCr}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$	LiMnTiO_4	2	17	LiClO_4	PC/EC	2.0	79.0	71.7
比較例15	$\text{LiCo}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$	—	—	15	LiPF_6	EC/EMC	1.0	66.6	58.6
比較例16	$\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4$	—	—	16	LiPF_6	EC/EMC	3.0	12.5	52.5
比較例17	$\text{LiAl}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$	—	—	18	LiBF_4	EC/DMC	0.3	24.5	56.7
比較例18	$\text{LiCr}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$	—	—	19	LiClO_4	PC/EC	2.0	18.5	55.3

上記表4に示す結果から明らかなように、正極活物質母体表面に、リチウムと複合化した金属酸化物から成る被着層を形成した正極活物質を用いた各実施例に係るリチウムイオン二次電池においては、被着層を形成しない各比較例に係る二次電池と比較して、55℃の高温下においても電池容量の低下が少なく、優れた高温サイクル特性を有することが実証された。また80℃の高温条件で保管された前後においても電池容量の減少割合が小さく、良好な電池特性が得られた。

10 産業上の利用可能性

以上のように本発明の正極活物質およびこれを用いた非水二次電池は高温でのサイクルの進行に伴う容量劣化を抑え、かつ高温で保存した後のOCVの低下、保存後の容量の低下を抑えることができる。

15

20

25

請求の範囲

1. $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_4$ (但し、MはMn, アルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素以外から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.3$) なる組成を有する正極活物質表面に、少なくともMnおよびLiとを含む金属酸化物から成る被着層を備え、被着層をX線光電子分光法(XPS)により測定したときに、被着層を構成するMnおよびLi以外の金属原子数がMn原子数の0.01倍以上20倍以下であることを特徴とする正極活物質。
2. 被着層が、第III, IV, V族元素から選択される少なくとも1種の金属元素を含有することを特徴とする請求の範囲第1項記載の正極活物質。
3. $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_4$ (但し、MはMn, アルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素以外から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.3$) なる組成を有する正極活物質の表面の少なくとも一部に、Liと複合化された金属酸化物から成り正スピネル構造を有する被着層を形成したことを特徴とする正極活物質。
4. 被着層が、第III, IV, V族元素から選択される少なくとも1種の金属元素を含有することを特徴とする請求の範囲第3項記載の正極活物質。

36

5. 被着層が、Alを含有することを特徴する請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載の正極活物質。
6. 被着層が、Tiを含有することを特徴する請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載の正極活物質。
7. 前記正極活物質がスピネル型リチウムマンガン複合酸化物から成り、この正極活物質から成る正極とリチウム金属電極とを、リチウム塩濃度が0.3～3.0Mであって正極活物質1g当り200～700mlの量に相当する非水電解液中に配置した電池浴を使用し、正極電位がLi/Li⁺に対して4V以下である状態で上記電池浴を温度50℃で24時間放置した後に充電反応を行った場合に、正極活物質の単位重量当りの3V級充電容量が50mAh/g以下であることを特徴とする請求の範囲第1項または第3項記載の正極活物質。
8. $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_4$ (但し、MはMn, アルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素以外から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.3$) なる組成を有する正極活物質表面に、少なくともMnおよびLiとを含む金属酸化物から成る被着層を備え、被着層をX線光電子分光法(XPS)により測定したときに、被着層を構成するMnおよびLi以外の金属原子数がMn原子数の0.01倍以上20倍以下である正極活物質を用いたことを特徴とする非水二次電池。
9. $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_4$ (但し、MはMn, アルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素以外から選択される少なくとも1種の元素で

あり、 $0 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.3$ なる組成を有する正極活物質の表面の少なくとも一部に、Li と複合化された金属酸化物から成り正スピネル構造を有する被着層を形成した正極活物質を用いたことを特徴とする非水二次電池。

5

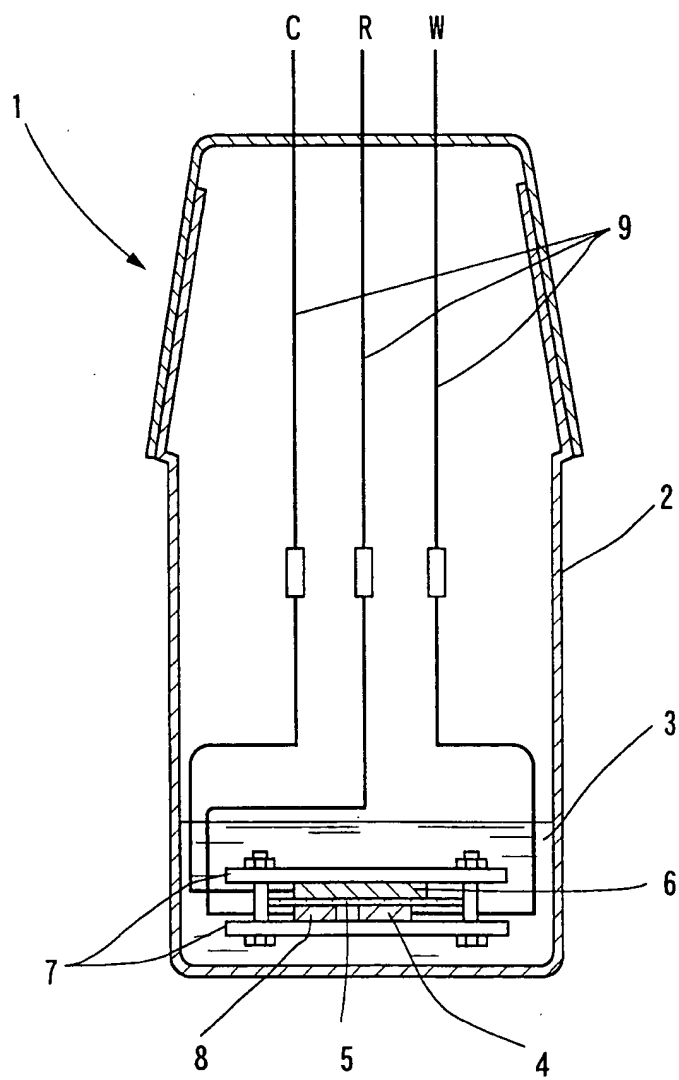
10

15

20

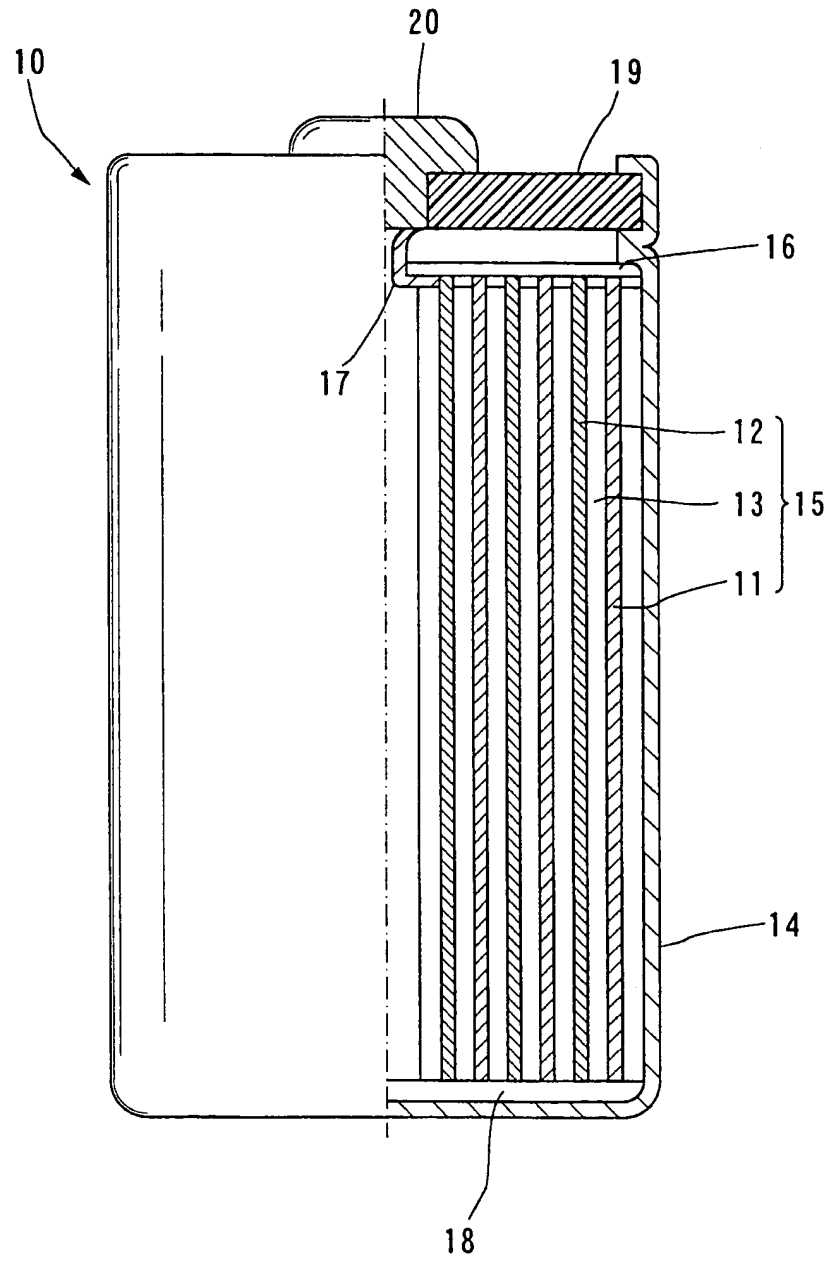
25

1/2



第 1 図

2/2



第2図

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03339

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁶ H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁶ H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP, 10-172571, A (Aichi Steel Works Ltd.), 26 June, 1998 (26. 06. 98),	1-4, 6, 8, 9
P, A	Claims 1, 2 ; column 2, lines 43 to 48 ; column 4, lines 34 to 43 (Family: none)	5, 7
X A	JP, 9-35715, A (Sony Corp.), 7 February, 1997 (07. 02. 97), Claim 5 ; column 10, lines 28 to 42 ; column 11, line 50 to column 12, line 43 (Family: none)	1, 2, 8 3-7, 9
X A	JP, 8-162114, A (K.K. Kajio Pejingu Research Laboratory), 21 June, 1996 (21. 06. 96), Claim 2 ; column 2, lines 27 to 49 (Family: none)	1, 2, 8 3-7, 9
P, A	JP, 9-245836, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 19 September, 1997 (19. 09. 97), Claim 8 (Family: none)	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 2 November, 1998 (02. 11. 98)		Date of mailing of the international search report 10 November, 1998 (10. 11. 98)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03339

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 9-50810, A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 18 February, 1997 (18. 02. 97), Claims 1, 3 (Family: none)	1-9
A	JP, 9-55210, A (Sony Corp.), 25 February, 1997 (25. 02. 97), Claims 1, 6 (Family: none)	1-9

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP98/03339

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁶ H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁶ H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-1998年
日本国登録実用新案公報	1994-1998年
日本国実用新案登録公報	1996-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X P, A	JP, 10-172571, A (愛知製鋼株式会社), 26. 6月 . 1998 (26. 06. 98), 請求項1-2, 第2欄第43- 48行, 第4欄第34-43行 (ファミリーなし)	1-4, 6, 8, 9 5, 7
X A	JP, 9-35715, A (ソニー株式会社), 7. 2月. 199 7 (07. 02. 97), 請求項5, 第10欄第28-42行, 第 11欄第50行-第12欄第43行 (ファミリーなし)	1, 2, 8 3-7, 9
X A	JP, 8-162114, A (株式会社カージオペーシングリサー チ・ラボラトリー), 21. 6月. 1996 (21. 06. 96) , 請求項2, 第2欄第27-49行 (ファミリーなし)	1, 2, 8 3-7, 9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 11. 98

国際調査報告の発送日

10.11.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 斉

4 K 9151

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, A	J P, 9-245836, A (富士写真フイルム株式会社), 1 9. 9月. 1997 (19. 09. 97), 請求項8 (ファミリーなし)	1-9
A	J P, 9-50810, A (三井東圧化学株式会社), 18. 2月 . 1997 (18. 02. 97), 請求項1, 3 (ファミリーなし)	1-9
A	J P, 9-55210, A (ソニー株式会社), 25. 2月. 19 97 (25. 02. 97), 請求項1, 6 (ファミリーなし)	1-9